

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181012

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C08F 4/52

C08F 36/04

(21)Application number : 09-354472

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 24.12.1997

(72)Inventor : TSUJIMOTO NOBUHIRO
AKIGAWA KAZUHIRO

(54) PRODUCTION OF CONJUGATED DIENE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for highly actively producing a conjugated diene polymer controlled with a new catalyst system.

SOLUTION: This method for producing a conjugated diene polymer comprises polymerizing a conjugated diene compound in the presence of a catalyst obtained from (A) the compound of a metal belonging to the group 3 in the periodic table, (B) an ionic compound comprising a non-coordinating anion and a cation, (C) an organic aluminum compound and (D) water [wherein (C):(D)=1:(0.01-2)(molar ratio)].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181012

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 4/52
36/04

識別記号

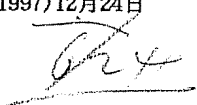
F I

C 0 8 F 4/52
36/04

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-354472

(22) 出願日 平成9年(1997)12月24日



(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社
山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 辻本 信弘

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 秋川 和宏

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(54) 【発明の名称】 共役ジエン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新規な触媒系による制御された共役ジエン重合体を高活性で製造する方法を提供する。

【解決手段】 (A) 周期律表3族金属の化合物、
(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、
(C) 有機アルミニウム化合物、及び、(D) 水
(但し、(C) : (D) = 1 : 0.01 ~ 2 (モル比)
である。) から得られる触媒を用いて、共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 周期律表 3 族金属の化合物、

(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C) 有機アルミニウム化合物、及び (D) 水 (但し、(C) : (D) = 1 : 0.01 ~ 2 (モル比) である。) から得られる触媒を用いて、共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項 2】 (A) 周期律表 3 族金属の化合物、

(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C) 有機アルミニウム化合物、及び (D) 水 (但し、(C) : (D) = 1 : 0.01 ~ 2 (モル比) である。) からなる触媒を用いて、共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、周期律表 3 族金属の化合物からなる重合触媒を用いた共役ジエン類の重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンの重合触媒に関しては、従来より数多くの提案がなされており、種々のマイクロ構造の重合体が可能となり、その幾つかは工業化されている。

【0003】高スー 1,4 構造のポリブタジエン等の共役ジオリフィン重合体を得る方法として、遷移金属化合物と有機金属を組み合わせた触媒が知られており、例えばチタン化合物と有機アルミニウムの組合せ、コバルト化合物と有機アルミニウムの組合せ、ニッケル化合物、3 フッ化ホウ素及び有機アルミニウム化合物の組合せからなる触媒がよく用いられる。

【0004】一方、周期律表 3 族の金属化合物を用いた重合触媒としては、特公昭 47-14729 号公報には、①セリウムオクタノエート等の周期律表 3 族の金属の化合物と②ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライドやトリアルキルアルミニウムと③エチルアルミニウムジクロライド等のアルミニウムハライドからなる触媒系が示されており、特に触媒をブタジエンの存在下で熟成することにより触媒活性が増加することが示されている。

【0005】また、特公昭 63-64444 号公報には希土類元素のカルボキシレート、有機アルミニウム及びルイス酸からなる触媒系、特公平 4-2601 号公報には希土類元素のカルボキシレート、有機アルミニウム及び有機ハロゲン誘導体からなる触媒系、特開平 7-268013 号公報には希土類の塩、周期律表第 I ~ III 族の金属化合物及び 3 価のホウ素の有機金属誘導体からなる触媒系、特公平 3-22887 号公報にはネオジウム化合物、有機アルミニウム化合物及び水からなる触媒系が開示されている。しかしながら、これらの触媒系は重

合活性が充分でない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】新規な周期律表 3 族金属化合物系の重合触媒を用いて、制御された共役ジエン重合体を高活性で製造する方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 周期律表 3 族金属の化合物、(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C) 有機アルミニウム化合物、及び (D) 水 (但し、(C) : (D) = 1 : 0.01 ~ 2 (モル比) である。) から得られる触媒を用いて、共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法に関する。

【0008】又、本発明は、(A) 周期律表 3 族金属の化合物、(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C) 有機アルミニウム化合物、及び (D) 水 (但し、(C) : (D) = 1 : 0.01 ~ 2 (モル比) である。) からなる触媒を用いて、共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法に関する。

【0009】本発明の触媒系の (A) 成分である周期律表 3 族金属の化合物を構成する金属は、周期律表 3 族に属する原子であり、ランタン系列元素、アクチニウム系列元素などが挙げられる。好ましくは、希土類元素が挙げられる。具体的には、ネオジウム、プラセオジウム、セリウム、ランタン、ガドリニウム又はこれらの混合物である。特に、好ましくは、ネオジウムが挙げられる。

【0010】本発明の触媒系の (A) 成分である周期律表 3 族金属の化合物としては、周期律表 3 族金属のカルボン酸塩、アルコキサイド、β-ジケトン錯体、リン酸塩また亜リン酸塩などであり、中でもカルボン酸塩、リン酸塩が好ましく、特にカルボン酸塩が好ましい。

【0011】本発明の触媒系の (A) 成分である周期律表 3 族金属のカルボン酸塩は、一般式 (RCO₂)₃M (式中、M は周期律表 3 族金属であり、R は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。) で表される化合物である。

【0012】R は、飽和又は不飽和のアルキル基であり、かつ直鎖状、分岐状又は環状であり、カルボキシ基 CO₂ は 1 級、2 級又は 3 級の炭素原子に結合している。具体的には、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸及びパーサチック酸 (シェル化学の商品名であって、カルボキシ基が 3 級炭素原子に結合しているカルボン酸である) などの塩が挙げられる。中でも、2-エチルヘキサン酸及びパーサチック酸が好ましい。

【0013】周期律表 3 族金属のアルコキサイドは、一般式 (RO)₃M (式中、M および R は前記と同じである。) で表される化合物である。RO で表されるアルコキシ基の例として、2-エチルヘキシルアルコキシ、

オレイルアルコキシ、ステアシルアルコキシ、フェノキシ及びベンジルアルコキシ基が挙げられる。中でも、2-エチルヘキシルアルコキシ及びベンジルアルコキシ基が好ましい。

【0014】周期律表3族金属のβ-ジケトン錯体としては、周期律表3族金属のアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン及びエチルアセチルアセトン錯体などが挙げられる。中でもアセチルアセトン及びエチルアセチルアセトン錯体が好ましい。

【0015】周期律表3族金属のリン酸塩又は亜リン酸塩としては、周期律表3族金属のリン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-ノニルフェニル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸などの塩が挙げられる。中でも、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸などの塩が好ましい。

【0016】以上の例示した中でも、特に好ましいのはネोजウムのリン酸塩又はネोजウムのカルボン酸塩であり、さらにネोजウムの2-エチルヘキサノール塩及びネोजウムのパーサチック酸塩などのカルボン酸塩が最も好ましい。

【0017】本発明の触媒系の(B)成分の非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物を構成する非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トルイル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル)、フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7、8-ジカルバウンデカボレートなどが挙げられる。

【0018】一方、カチオンとしては、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオ

ン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0019】カルベニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリ置換フェニルカルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルベニウムカチオンの具体例としては、トリ(メチルフェニル)カルベニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルベニウムカチオンを挙げることができる。

【0020】アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ(i-プロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

【0021】ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアルキルホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0022】該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。

【0023】中でもイオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、また、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】本発明の触媒系の(C)成分の有機アルミニウム化合物の具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0025】さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドラ

イド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。これらの有機アルミニウム化合物は、二種類以上併用することができる。

【0026】各触媒成分の配合割合は、各種条件により異なるが、(A)成分と(B)成分とのモル比は、好ましくは1:0.1~10、より好ましくは1:0.2~5である。

【0027】(A)成分と(C)成分とのモル比は、好ましくは1:0.1~1000、より好ましくは1:1~500である。

【0028】(C)成分と(D)成分とのモル比は、1:0.01~2であり、好ましくは1:0.01~1.5であり、特に好ましくは1:0.1~1.5である。

【0029】触媒成分の添加順序は、特に、制限はないが、例えば次の順序で行うことができる。

①重合すべき共役ジエン化合物モノマー又はモノマーと溶媒の混合物に(D)成分を添加し、(C)成分を添加した後、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加する。

②重合すべき共役ジエン化合物モノマー又はモノマーと溶媒の混合物に(D)成分と(C)成分を添加した後、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加する。

【0030】また、各成分をあらかじめ熟成して用いてもよい。中でも、(A)成分と(C)成分とを熟成することが好ましい。

【0031】熟成条件としては、不活性溶媒中、共役ジエンの存在下、(A)成分と(C)成分を混合する。熟成温度は0~100℃、好ましくは10~60℃であり、熟成時間は特に制限はないが、通常は0.5分以上であれば充分であり、数日間は安定である。

【0032】本発明においては、各触媒成分を無機化合物、又は有機高分子化合物に担持して用いることができる。

【0033】本発明における触媒を用いて重合できるモノマーとしては、 α -オレフィン、環状オレフィン、共役ジエンなど特に限定されないが、共役ジエン化合物モノマーが特に好適である。

【0034】共役ジエン化合物モノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどが挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンを主成分とする共役ジエン化合物モノマーが好ましい。これらのモノマー成分は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】ここで重合すべき共役ジエン化合物モノマーとは、モノマーの全量であっても一部であってもよい。モノマーの一部の場合は、上記の接触混合物を残部

のモノマーあるいは残部のモノマー溶液と混合することができる。共役ジエンの他に、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の非環状モノオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状モノオレフィン、及び/又はスチレンや α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等を少量含んでいてもよい。

【0036】重合方法は、特に制限はなく、1,3-ブタジエンそのものを重合溶媒とする塊状重合(バルク重合)、又は溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、*n*-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【0037】中でも、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンとの混合物などが好適に用いられる。

【0038】重合温度は-100~100℃の範囲が好ましく、-50~60℃の範囲が特に好ましい。重合時間は10分~12時間の範囲が好ましく、30分~6時間が特に好ましい。

【0039】所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。

【0040】本発明の触媒を用いて共役ジエンを重合した場合には、得られたポリマーのマイクロ構造は触媒や重合条件によって異なるが、特に(C)成分の種類や量を変えることによりシス構造の含有量が40~98重量%、好ましくは50~95重量%、より好ましくは65~90%であり、トランス構造の含有量が1~60重量%、好ましくは1~50重量%、より好ましくは10~35%であり、ビニル構造の含有量が0.5~3重量%である共役ジエン重合体が得られる。

【0041】

【実施例】実施例において「重合活性」とは、重合反応に使用したネオジウム化合物のネオジウム金属1mmol当たり、重合時間1時間当たりの重合体収量(g)である。分子量分布は、ポリスチレンを標準物質として用いたGPCから求めた重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n によって評価した。マイクロ構造は赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス740 cm^{-1} 、トランス967 cm^{-1} 、1,2-910 cm^{-1} の吸収強度比からマイクロ構造を算出した。

【0042】(実施例1~14)内容量1.5Lのオー

トクレーブの内部を窒素置換し、脱水ブタジエン 3.8 mmol (205 g) を仕込んで攪拌した。表 1 に示す水 (H₂O) を添加し、30 分間攪拌溶解した。次いで、(C) 成分としてトリエチルアルミニウム (TEA) を表 1 に示す量添加し、(A) 成分としてネオジウムパーサテート (NdV₃) 0.025 mmol、及び (B) 成分としてトリフェニルカルベニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート (Ph₃CB(C₆F₅)₄) 0.05 mmol をそれぞれトルエン溶液として添加して、重合温度 50℃で 1 時間重合を行った。重合後、老化防止剤を添加して未反応の 1,3-ブタジエンの一部をオートクレーブから放出した。重合液をエタノールに投入し、ポリマーを沈澱、洗浄、口過、乾燥した。表 1、表 2 及び表 3 に、重合条件及び重合結果を示した。

【0043】

【表 1】

	(A)	(B)	(C)	(D)
実施例	NdV ₃	Ph ₃ CB(C ₆ F ₅) ₄	TEA	H ₂ O
No.	mmol	mmol	mmol	mmol
1	0.025	0.05	1.25	0.15
2	0.025	0.05	2.5	0.15
3	0.025	0.05	5.0	0.15
4	0.025	0.05	2	0.6
5	0.025	0.05	3	0.6
6	0.025	0.05	5	0.6
7	0.025	0.05	2.5	1.25
8	0.025	0.05	5	1.25
9	0.025	0.05	2.5	2.5
10	0.025	0.05	5	2.5
11	0.025	0.05	4	0.1
12	0.025	0.05	4	1
13	0.025	0.05	4	2
14	0.025	0.05	4	4

【0044】

【表 2】

実施例	収量	重合活性
No.	g	g/mmol.Nd.h
1	90	3600
2	91.5	3660
3	75	3000
4	100	4000
5	112	4480
6	90	3600
7	120	4800
8	116	4640
9	137	5480
10	141	5640
11	83	3320
12	110	4400
13	138	5520
14	142	6240

20 【0045】

【表 3】

30

実施例	ミクロ構造 (%)			Mw	Mn	Mn/Mw
	シス	トランス	1,2-			
No.				万	万	
1	83.9	14.1	2	112	23	4.9
2	74.3	23.8	1.9	107	18	5.9
3	70.2	28	1.8	76	16	4.7
4	74.8	23.3	1.9	115	24	4.8
5	74.2	24	1.8	110	21	5.3
6	70.5	27.8	1.7	90	20	4.5
7	83	15.2	1.8	151	46	3.3
8	83	15.5	1.5	132	34	3.9
9	87.6	11	1.4	202	70	2.9
10	84.5	14	1.5	159	48	3.9
11	72.5	25.6	1.9	80	18	4.5
12	74.3	24	1.7	157	41	3.8
13	85.6	13	1.4	170	53	3.2
14	87.4	11.3	1.3	210	70	3

(6)

特開平 1 1 - 1 8 1 0 1 2

9

10

【 0 0 4 6 】

【発明の効果】新規な周期律表 3 族金属化合物系の重合

触媒を用いて、制御された共役ジエン重合体を高活性で製造できる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成15年6月10日(2003. 6. 10)

【公開番号】特開平11-181012

【公開日】平成11年7月6日(1999. 7. 6)

【年通号数】公開特許公報11-1811

【出願番号】特願平9-354472

【国際特許分類第7版】

C08F 4/52

36/04

【F I】

C08F 4/52

36/04

【手続補正書】

【提出日】平成15年2月28日(2003. 2. 28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 周期律表3族金属の化合物、(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C) 有機アルミニウム化合物、及び(D) 水(但し、(C) : (D) = 1 : 0.01~2(モル比)である。)から得られる触媒を用いて、共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項2】(A) 周期律表3族金属の化合物、(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C) 有機アルミニウム化合物、及び(D) 水(但し、(C) : (D) = 1 : 0.01~2(モル比)である。)からなる触媒を用いて、共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項3】該触媒において、(C) : (D) = 1 :

0.1~1.5(モル比)であることを特徴とする請求項1~2に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項4】(A) 周期律表3族金属の化合物が、周期律表3族金属のカルボン酸塩であることを特徴とする請求項1~3に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項5】該(A) 周期律表3族金属の化合物が、ネオジウムバーサテート(NdV3)であることを特徴とする請求項1~4に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項6】該(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物が、トリフェニルカルベニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート(Ph₃CB(C₆F₅)₄)であることを特徴とする請求項1~5に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項7】該(C) 有機アルミニウム化合物が、トリエチルアルミニウム(TEA)であることを特徴とする請求項1~6に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項8】得られた共役ジエン重合体のマイクロ構造のシス構造の含有量が40~98%であり、トランス構造の含有量が1~5.0%であり、ビニル構造の含有量が0.5~3重量%であることを特徴とする請求項1~7に記載の共役ジエン重合体の製造方法。